



## (WO/2001/044374) CYANINE DYE

Biblio. Data

Description

Claims

National Phase

Notices

Documents

## Latest bibliographic data on file with the International Bureau

Pub. No.: WO/2001/044374 International Application No.: PCT/JP2000/008297  
 Publication Date: 21.06.2001 International Filing Date: 24.11.2000

IPC: C09B 23/04 (2006.01), C09B 69/04 (2006.01), G11B 7/244 (2006.01), G11B 7/247 (2006.01)

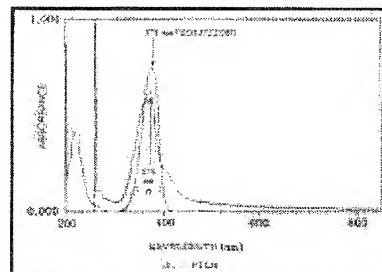
Applicants: KABUSHIKI KAISHA HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU KENKYUJO [JP/JP]; 2-3, Shimoishii 1-chome, Okayama-shi, Okayama 700-0907 (JP) (All Except US).  
 KASADA, Chiaki [JP/JP]; (JP) (US Only).  
 AIZAWA, Yasushi [JP/JP]; (JP) (US Only).  
 KAWATA, Toshio [JP/JP]; (JP) (US Only).  
 YASUI, Shigeo [JP/JP]; (JP) (US Only).

Inventors: KASADA, Chiaki; (JP).  
 AIZAWA, Yasushi; (JP).  
 KAWATA, Toshio; (JP).  
 YASUI, Shigeo; (JP).

Priority Data: 11/358949 17.12.1999 JP

Title: CYANINE DYE

Abstract: It is aimed to provide an organic dye compound having the absorption maximum in the ultraviolet region to the visible region with short wavelength and use thereof. This problem is solved by providing a specific monomethine cyanine dye; a light absorbing agent and a photorecording medium containing this monomethine cyanine dye; and a process for producing the monomethine cyanine dye via the step of reacting a quaternary ammonium salt of a nitrogen-containing heterocyclic compound having an active methyl group with a quaternary ammonium salt of a nitrogen-containing heterocyclic compound having an appropriate leaving group.



Designated JP, KR, US.

States: European Patent Office (EPO) (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Publication Language: Japanese (JA)

Filing Language: Japanese (JA)

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年6月21日 (21.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/44374 A1

(51) 国際特許分類: C09B 23/00, G11B 7/24, B41M 5/26

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/08297

(22) 国際出願日: 2000年11月24日 (24.11.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願平11/358949  
1999年12月17日 (17.12.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 林原生物化学研究所 (KABUSHIKI KAISHA HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU KENKYUJO) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 Okayama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 笠田千秋 (KASADA, Chiaki) [JP/JP]. 相澤 恭 (AIZAWA, Yasushi) [JP/JP]. 河田敏雄 (KAWATA, Toshio) [JP/JP]. 安井茂男 (YASUI, Shigeo) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社 林原生物化学研究所内 Okayama (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:

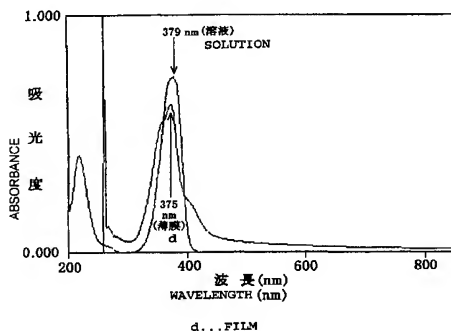
— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

[続葉有]

(54) Title: CYANINE DYE

(54) 発明の名称: シアニン色素



(57) Abstract: It is aimed to provide an organic dye compound having the absorption maximum in the ultraviolet region to the visible region with short wavelength and use thereof. This problem is solved by providing a specific monomethine cyanine dye; a light absorbing agent and a photorecording medium containing this monomethine cyanine dye; and a process for producing the monomethine cyanine dye via the step of reacting a quaternary ammonium salt of a nitrogen-containing heterocyclic compound having an active methyl group with a quaternary ammonium salt of a nitrogen-containing heterocyclic compound having an appropriate leaving group.

(57) 要約:

紫外域から短波長の可視領域に吸収極大を有する有機色素化合物とその用途を提供することを課題とし、特定のモノメチンシアニン色素と、そのモノメチンシアニン色素を含んでなる光吸収剤及び光記録媒体、さらには、活性メチル基を有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩と、適宜の脱離基を有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩とを反応させる工程を経由するモノメチンシアニン色素の製造方法を提供することによって上記課題を解決する。



WO 01/44374 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## シアニン色素

## 5 技術分野

この発明は新規な有機色素化合物に関するものであり、とりわけ、短波長の可視光へ感度を有するモノメチンシアニン色素に関するものである。

## 10 背景技術

マルチメディア時代の到来に伴い、C D - R (コンパクトディスクを利用する追記型メモリ) や D V D - R (デジタルビデオディスクを利用する追記型メモリ) などの光記録媒体が脚光を浴びている。光記録媒体は、テルル、セレン、ロジウム、炭素、硫化水素などの無機物を用いて  
15 記録層を構成する無機系光記録媒体と、有機色素化合物を主体とする光吸収剤により記録層を構成する有機系光記録媒体に大別することができる。

このうち、有機系光記録媒体は、通常、ポリメチン色素を 2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール(以下、「TFP」と略記する。) などの有機溶剤に溶解し、溶液をポリカーボネートの基板へ塗布し、乾  
20 燥して記録層を形成した後、金、銀、銅などの金属による反射層及び紫外線硬化樹脂などによる保護層を順次密着させて形成することによって作製される。有機系光記録媒体は、無機系のものと比較して、読取光や自然光などの環境光によって記録層が変化し易いという欠点はあるもの  
25 の、光吸収剤を溶液にして直接基板へ塗布することによって記録層を構成し得ることから、光記録媒体を低廉に作製できる利点がある。加えて、

有機系光記録媒体は、有機物を主体に構成されるので、湿気や海水にさらされる環境下でも腐食し難いという利点があることと、有機系光記録媒体の1種である熱変形型光記録媒体の出現によって、所定のフォーマットで光記録媒体に記録された情報を市販の読取専用装置を用いて読み取れるようになったことから、今や廉価な光記録媒体の主流になりつつある。

有機系光記録媒体における緊急の課題は、マルチメディア時代に対応するためのさらなる高密度化である。現在、斯界において鋭意推進されている高密度化の研究は、主として、書込光の波長を現行の635乃至650nmから450nm以下に短波長化することによって、DVD-Rにおける片面当りの記録容量を4.7GBから15GB以上に増大することを目指している。斯かる高密度光記録媒体は、通常のテレビジョン並の画質の動画であれば6時間分、高品位テレビジョン並の高画質であっても2時間分の記録が可能となる。しかしながら、現行の光記録媒体に用いられている有機色素化合物は、そのほとんどが波長450nm以下のレーザー光には適応できないことから、現状のままでは各方面で希求されている高密度化の要請に応じられないこととなる。

#### 発明の開示

斯かる状況に鑑み、この発明の課題は短波長の可視光へ感度を有する有機色素化合物とその用途を提供することにある。

本発明者が鋭意研究し、検索したところ、活性メチル基を有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩と、適宜の脱離基を有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩とを反応させる工程を経由して得ることのできる特定のモノメチンシアニン色素（以下、「モノメチンシアニン色素」と呼称する。）は、短波長の可視領域に吸収極大を有し、斯

かる領域の光を実質的に吸収することを見出した。とりわけ、斯かるシアニン色素のうちでも、薄膜状態において波長 450 nm 以下のレーザー光へ感度を有するものは、光記録媒体において、波長 450 nm 以下のレーザー光を照射することによって極めて微小なピットを高密度に形成することを確認した。この発明は、短波長の可視光へ感度を有する新規なモノメチンシアニン色素の創製と、その産業上有用な特性の発見に基づくものである。

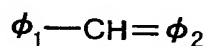
#### 図面の簡単な説明

第 1 図は、この発明のモノメチンシアニン色素の溶液状態及び薄膜状態における可視吸収スペクトルである。

#### 発明を実施するための最良の形態

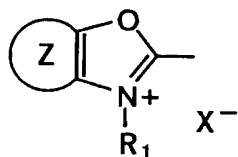
この発明は、一般式 1 で表されるモノメチンシアニン色素に関するものである。

一般式 1:

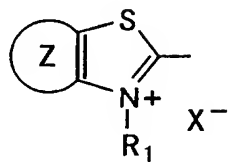


一般式 1 において、 $\phi_1$  及び  $\phi_2$  は、共鳴構造が一般式 2 乃至一般式 8 のいずれかで表される互いに同じか異なる複素環基である。

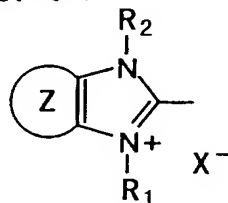
一般式 2:



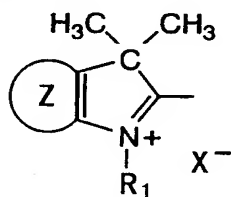
一般式3:



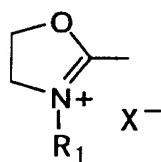
一般式4:



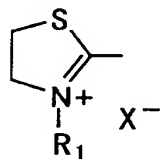
一般式5:



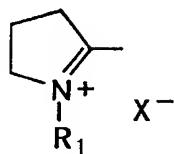
一般式6:



一般式7:



一般式8:



一般式 2 乃至一般式 5 を通じて、Z は、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、キノリン環、ナフチリジン環、キノキサリン環などの単環式又は多環式の芳香環若しくは複素環を表し、それらの芳香環及び複素環は置換基を 1 又は複数有していてもよい。個々の置換基としては、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ベンチルオキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシ基、o-トリルオキシ基、m-トリルオキシ基、p-トリルオキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、o-トリルオキシカルボニル基、m-トリルオキシカルボニル基、p-トリルオキシカルボニル基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、キシリル基、メシチル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、ビフェニル基などの芳香族炭化水素基、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基などのアルキルスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、エチルアミノスルホニル基、ジエチルアミノスルホニル基、プロピルアミノスルホニル基、ジプロピルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基などのアルキルアミノスルホニル基、メチレンジオキシ基、ニトロ基、シアノ基、スルホ基さらには、通常、炭素数 1



乃至 5 の、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、  
イソプロペニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、ブチル基、  
イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1-ブテニル  
5 基、1, 3-ブタジエニル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペン  
チル基、2-ペンテニル基などの脂肪族炭化水素基が挙げられる。置換  
基が水素原子を有している場合、その水素原子の 1 又は複数は、例えば、  
フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基で置換さ  
れていてもよい。なお、一般式 2 乃至一般式 5 において、Z が存在しな  
い場合には、その位置に Z におけると同様の置換基が 1 又は複数結合し  
10 ていてもよい。また、波長 450 nm 以下のレーザー光を用いる光記録  
媒体にこの発明のモノメチンシアニン色素を適用する場合には、 $\phi_1$  及  
び  $\phi_2$  が一般式 2 乃至一般式 5 のいずれであるかにもよるけれども、 $\phi_1$   
及び  $\phi_2$  を互いに異なる環状核とすることによって分子全体を非対称に  
するとともに、それらの環状核の一方若しくは両方が縮合環を構成する  
15 場合には、その縮合環を環状核全体として二環式に止めるのが望ましい。

一般式 2 乃至一般式 8 を通じて、 $R_1$  は脂肪族炭化水素基を、また、  
 $R_2$  は水素原子又は  $R_1$  と互いに同じか異なる脂肪族炭化水素基を表し、  
それらの脂肪族炭化水素基は置換基を 1 又は複数有していてもよい。  
個々の脂肪族炭化水素基としては、通常、炭素数 1 乃至 8 の、例えば、  
20 メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソプロペニル基、  
1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-プロピニル基、ブチル基、  
イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-ブテニル  
基、2-ブチニル基、1, 3-ブタジエニル基、ペンチル基、イソペン  
チル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル  
25 基、2-メチルペンチル基、2-ペンテニル基、2-ペンテン-4-イ  
ニル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、5-メチルヘキシル基、ヘプチ

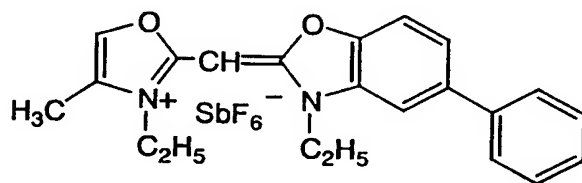
ル基、オクチル基などが挙げられ、これらの脂肪族炭化水素基における水素原子は、その1又は複数が、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、*tert*-  
5 *tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、キシリル基、メシチル基、*o*-クメニル基、*m*-クメニル基、*p*-クメニル  
10 基、ニトロフェニル基、ビフェニル基などの芳香族炭化水素基、2-ピリジル基、ピペリジノ基、ピロリジノ基、ピペラジニル基、モルホリノ基、2-キノリル基などの複素環基、さらには、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、スルホン酸エステル基などの置換基によって置換  
15 されているもよい。

一般式2乃至一般式8において、 $X^{-}$ は適宜の陰イオンを表し、通常、  
弗素イオン、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン、弗素酸イオン、塩  
素酸イオン、臭素酸イオン、沃素酸イオン、過塩素酸イオン、燐酸イ  
オン、六弗化燐酸イオン、六弗化アンチモン酸イオン、六弗化錫酸イ  
オン、  
20 硼弗化水素酸イオン、四弗硼素酸イオンなどの無機酸イオン、チオシア  
ン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、  
ナフタレンジスルホン酸イオン、ベンゼンカルボン酸イオン、アルキル  
カルボン酸イオン、トリハロアルキルカルボン酸イオン、アルキル硫酸  
イオン、トリハロアルキル硫酸イオン、ニコチン酸イオン、テトラシア  
25 ノキノジメタンイオンなどの有機酸イオン、さらには、アゾ系、ビスフ  
ェニルジチオール系、チオカテコールキレート系、チオビスフェノレー

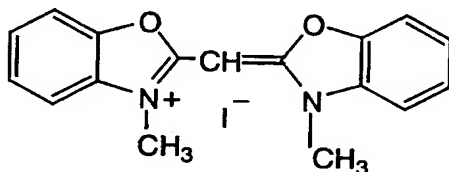
トキレート系、ビスジオール- $\alpha$ -ジケトン系などの金属錯体イオンなどから選択される。なお、一般式 2 乃至一般式 8 において、 $R_1$  又は  $R_2$  が負に荷電する置換基を有し、その置換基が分子内塩を形成する場合には、 $X^-$ は存在しない。

- 5 この発明は、上述のごとき構造を有し、かつ、短波長の可視領域に吸収極大を有するモノメチンシアニン色素に関するものである。斯かるモノメチンシアニン色素の具体例としては、例えば、化学式 1 乃至化学式 48 で表されるものが挙げられ、これらは紫外域から短波長の可視領域、通常、波長 500 nm 以下、詳細には、約 350 乃至 450 nm に吸収
- 10 極大を有するので、斯かる領域の光を吸収する化合物が必要とされる諸分野において多種多様の用途を有する。とりわけ、これらのモノメチンシアニン色素のうちでも、薄膜状態において波長 450 nm 以下のレーザー光へ感度を有するもの、望ましくは、吸収極大の長波長側で斯かるレーザー光を実質的に吸収するものは、書込光として波長 450 nm 以下
- 15 下のレーザー光を用いる、例えば、DVD-R などの高密度光記録媒体の記録層を構成する材料として極めて有用である。

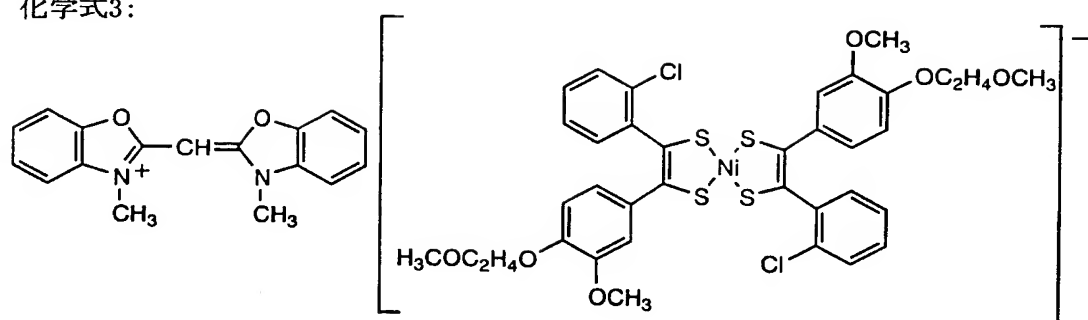
化学式1:



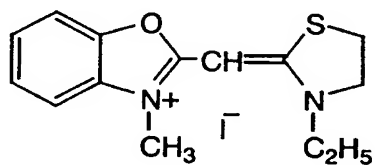
化学式2:



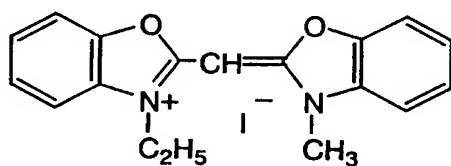
化学式3:



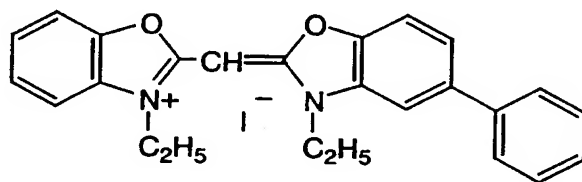
化学式4:



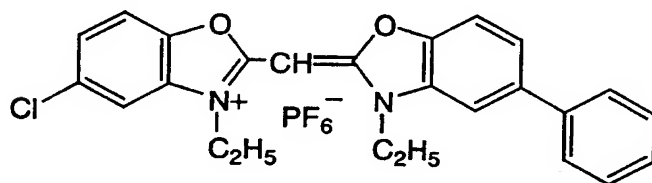
化学式5:



化学式6:

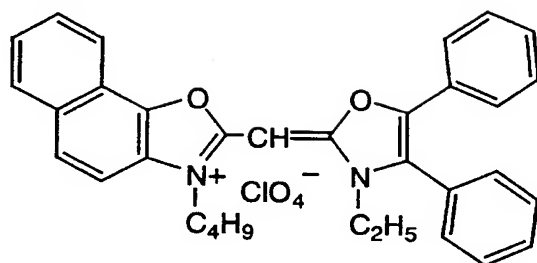


化学式7:

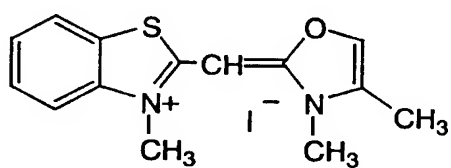




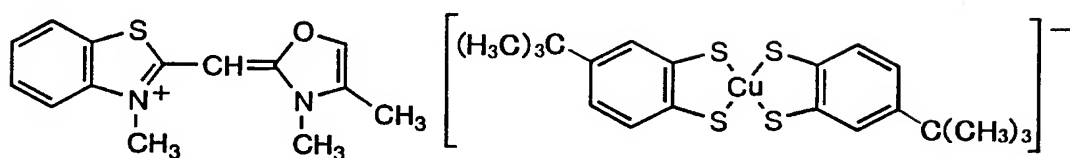
化学式13:



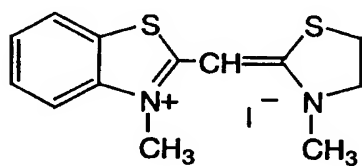
化学式14:



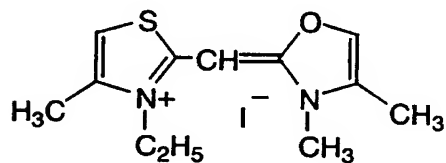
化学式15:



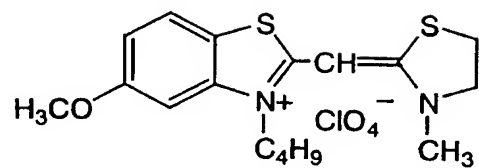
化学式16:



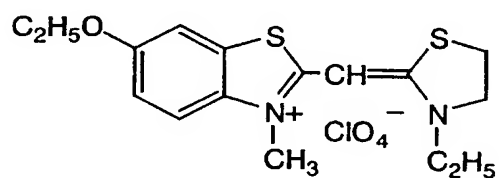
化学式17:



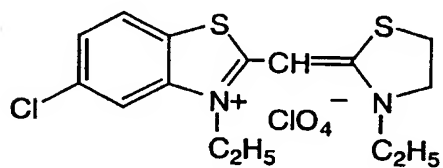
化学式18:



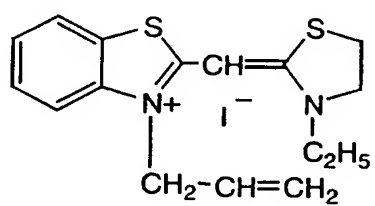
化学式19:



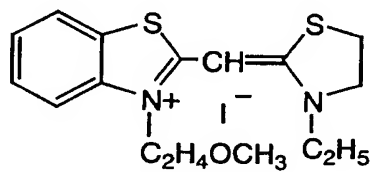
化学式20:



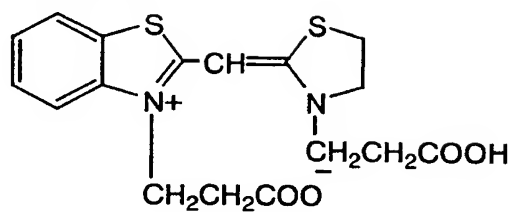
化学式21:



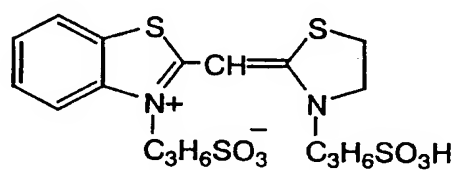
化学式22:



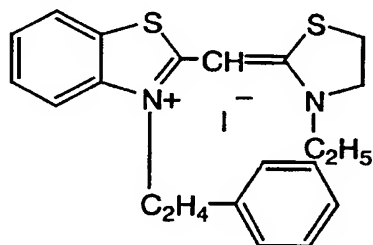
化学式 23:



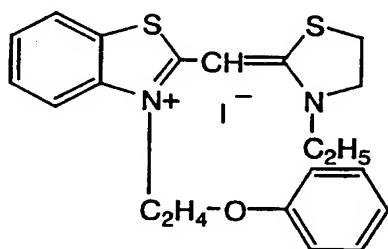
化学式 24:



化学式 25:

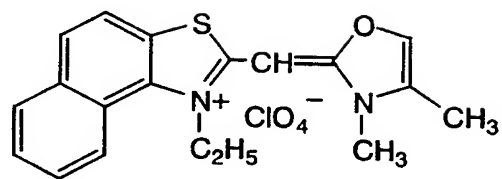


化学式 26:

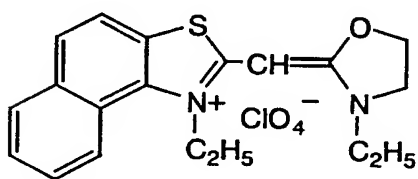




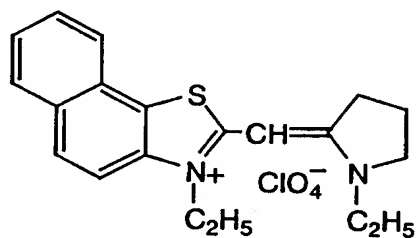
化学式27:



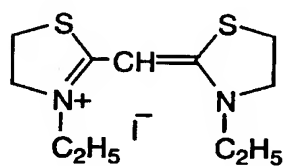
化学式28:



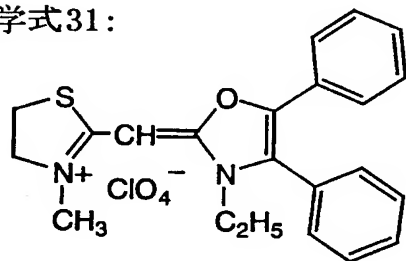
化学式29:



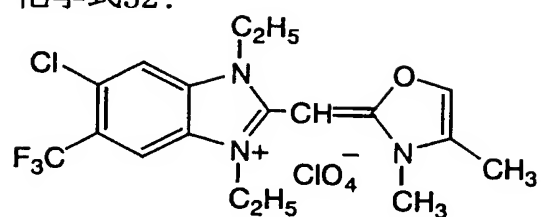
化学式30:



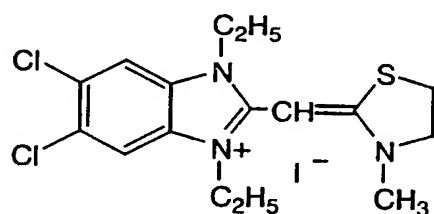
化学式31:



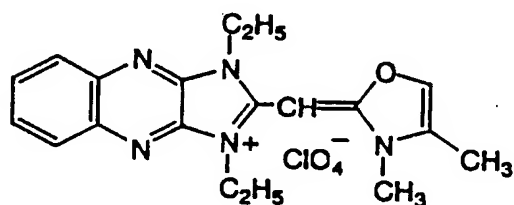
化学式32:



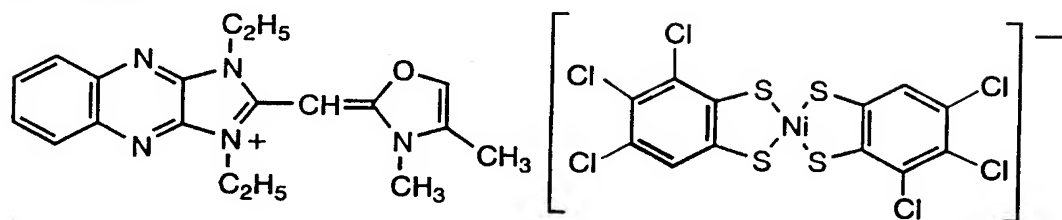
化学式33:



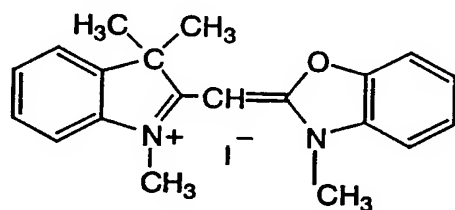
化学式34:



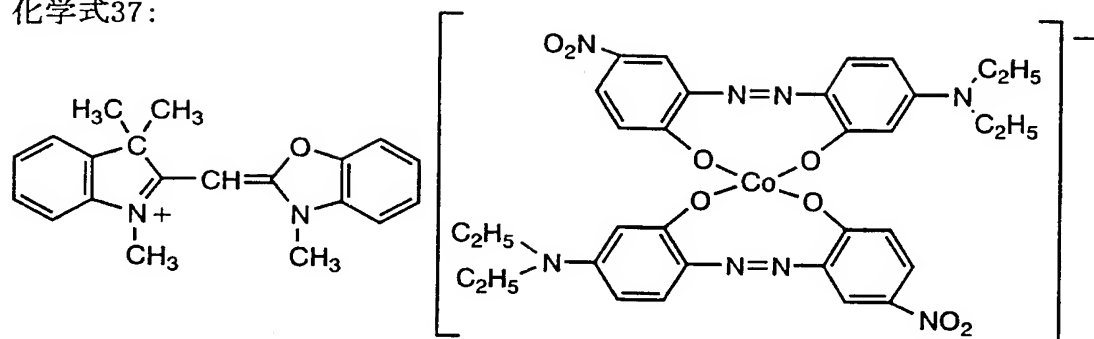
化学式35:



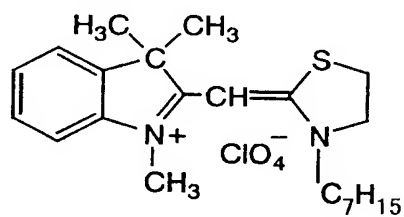
化学式36:



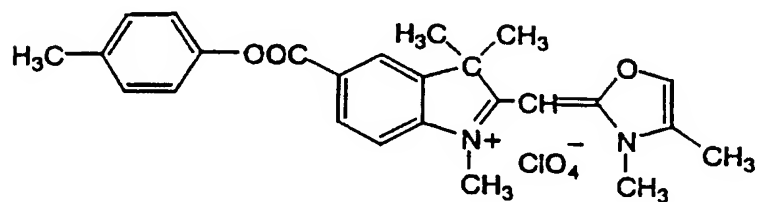
化学式37:



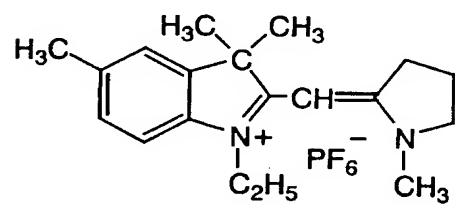
化学式38:



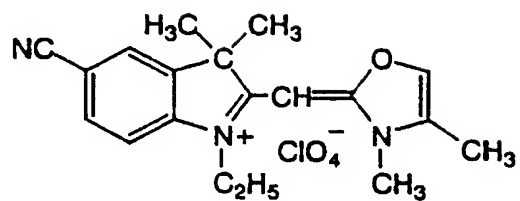
化学式39:



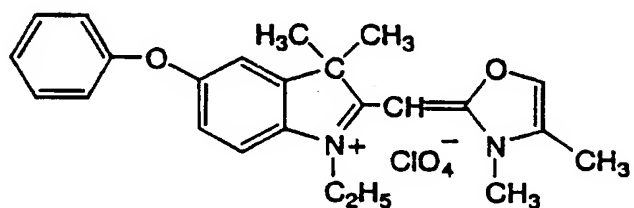
化学式40:



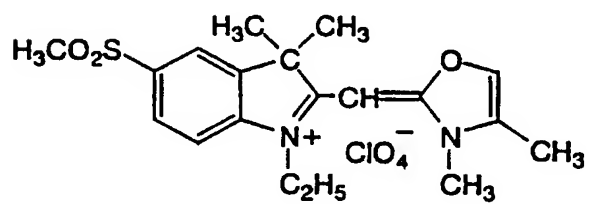
化学式41:



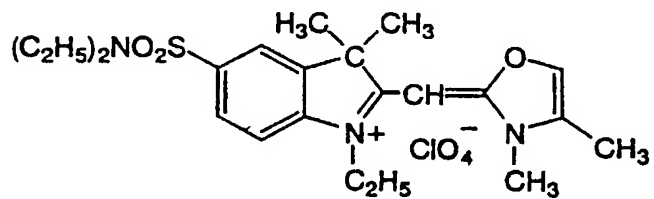
化学式42:



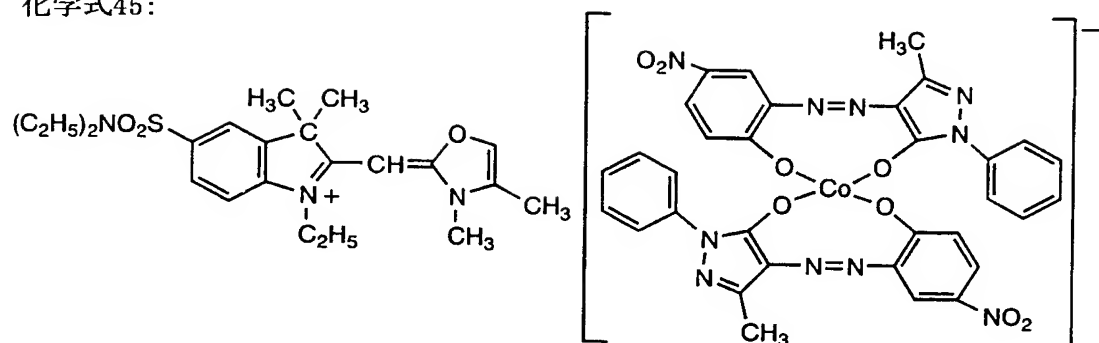
化学式43:



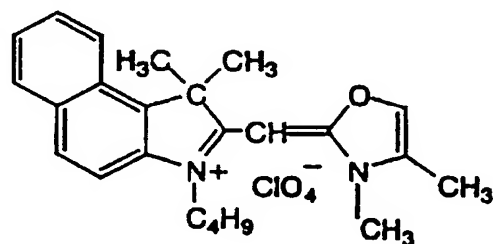
化学式44:



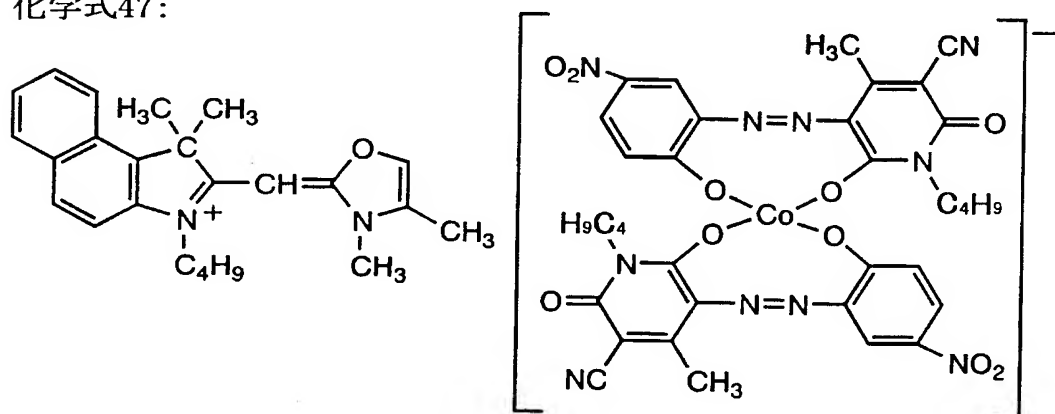
化学式45:



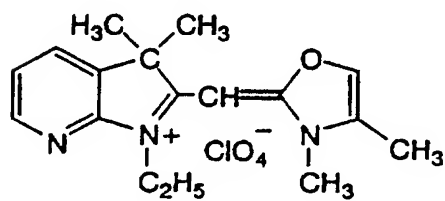
化学式46:



化学式47:

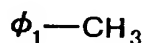


化学式48:

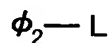


この発明のモノメチンシアニン色素は種々の方法で調製することができる。経済性を重視するのであれば、活性メチル基を有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩と、適宜の脱離基を有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩とを反応させる工程を経由する方法が  
 5 好適であり、この方法によるときには、例えば、一般式 1 に対応する  $\phi_1$  を有する一般式 9 で表される化合物と、一般式 1 に対応する  $\phi_2$  を有する一般式 10 で表される化合物とを反応させるか、あるいは、一般式 1 に対応する  $\phi_1$  を有する一般式 11 で表される化合物と、一般式 1 に対応する  $\phi_2$  を有する一般式 12 で表される化合物とを反応させることによ  
 10 って、この発明で用いるモノメチンシアニン色素が好収量で得られる。一般式 10 及び一般式 11 において、L は適宜の脱離基であって、通常、メルカプト基か、あるいは、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基などのアルキルチオ基が採用される。

一般式9:

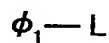


一般式10:

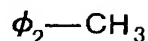


15

一般式11:



一般式12:



具体的には、例えば、反応容器に一般式 9 及び一般式 10 で表される化合物か、あるいは、一般式 11 及び一般式 12 で表される化合物をそれぞれ適量とり（通常等モル前後）、必要に応じて、適宜溶剤に溶解し、  
5 例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、アンモニア、トリエチルアミン、ピリジン、ピペリジン、ピロリジン、モルホリン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、アニリン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリンなどの塩基性化合物、塩酸、硫酸、硝酸、メタン  
10 スルホン酸、p-トルエンスルホン酸、酢酸、無水酢酸、無水プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロスルホン酸などの酸性化合物、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、四塩化錫、四塩化チタンなどのルイス酸性化合物を適量加えた後、加熱還流などにより加熱・攪拌しながら周囲  
15 温度か周囲温度を上回る温度で反応させる。

溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブromoエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブromoベンゼン、 $\alpha$ -ジクロロベンゼンなどのハロゲン化物、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メト

キシエタノール、2-エトキシエタノール、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、  
5 1, 4-ジオキサン、アニソール、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジシクロヘキシル-1 8-クラウン-6、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのエーテル類、フルフラール、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸、無水酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、無水  
10 プロピオン酸、酢酸エチル、炭酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-アセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチル燐酸トリアミド、燐酸トリメチルなどの酸及び酸誘導体、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、ベンゾニトリルなどの  
15 ニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫化合物、水などが挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。

溶剤を用いる場合、一般に、溶剤の量が多くなると反応の効率が低下し、反対に、少なくなると、均一に加熱・攪拌するのが困難になったり、  
20 副反応が起り易くなる。したがって、溶剤の量を重量比で原料化合物全体の100倍まで、通常、5乃至50倍の範囲にするのが望ましい。原料化合物の種類や反応条件にもよるけれども、反応は10時間以内、通常、0.5乃至5時間で完結する。反応の進行は、例えば、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー  
25 などの汎用の方法によってモニターすることができる。反応が完結したら、必要に応じて、反応混合物のまま、通常のカイオン交換反応に供す



ることによって所望の対イオンを有するこの発明のモノメチンシアニン色素を得る。化学式 1 乃至化学式 4 8 で表されるモノメチンシアニン色素は、いずれも、斯かる方法によって所望量を容易に得ることができる。ちなみに、一般式 9 乃至一般式 1 2 で表される化合物は、いずれも、類縁化合物における環状核を調製するための汎用の方法に準じて得ることができる。

斯くして得られるモノメチンシアニン色素は、用途によっては反応混合物のまま用いられることもあるが、通常、使用に先立って、例えば、溶解、抽出、分液、傾斜、濾過、濃縮、薄層クロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、蒸留、結晶化、昇華などの類縁化合物を精製するための汎用の方法により精製され、必要に応じて、これらの精製方法は組合せて適用される。この発明のモノメチンシアニン色素を DVD-R などの光記録媒体や色素レーザーに用いる場合には、使用に先立って、蒸留、結晶化及び／又は昇華などの方法によって精製しておくのが望ましい。

さて、この発明でいう光吸収剤とは、斯かるモノメチンシアニン色素の 1 又は複数を含有し、かつ、それらのモノメチンシアニン色素が有する短波長の可視光へ感度を有し、これを実質的に吸収するという性質を利用する光吸収剤全般を包含するものであって、光吸収剤の組成や理化学的形態は問わない。したがって、この発明の光吸収剤は特定のモノメチンシアニン色素からなるものであっても、モノメチンシアニン色素とともに、用途に応じたそれ以外の成分を 1 又は複数含有するものであってもよい。この発明による光吸収剤を有利に用い得る分野の一つは光記録媒体の分野であって、斯かる分野において、この発明の光吸収剤は有機系光記録媒体、とりわけ、書込光として波長 450 nm 以下のレーザー光を用いる高密度光記録媒体の記録層を構成するための材料として好

適である。この発明の光吸収剤を光記録媒体に用いる場合には、この発明の目的を逸脱しない範囲で、モノメチンシアニン色素とともに、必要に応じて、例えば、可視光へ感度を有する他の有機色素化合物を含んでなる光吸収剤、耐光性改善剤、バインダー、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、熱干渉防止剤、可塑剤、発色剤、顕色剤、溶解剤などの光記録媒体に用いられる汎用の材料を1又は複数含有せしめてもよい。

そこで、この発明の光吸収剤の用途につき、有機系光記録媒体（有機熱変形型光記録媒体）を例にとって説明すると、この発明のモノメチンシアニン色素は光記録媒体へ用いるに際して特殊な処理や操作を必要としないことから、この発明による光記録媒体は通常の光記録媒体に準じて作製することができる。例えば、この発明によるモノメチンシアニン色素に、記録層における反射率や光吸収率を調節すべく、必要に応じて、可視光へ感度を有する他の有機色素化合物の1又は複数含有せしめ、さらに、汎用の耐光性改善剤、バインダー、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、熱干渉防止剤、可塑剤などを1又は複数添加したうえで有機溶剤に溶解し、溶液を噴霧法、浸漬法、ローラー塗布法、回転塗布法などにより基板の片面へ均一に塗布し、乾燥させることによって記録層となる光吸収剤による薄膜を形成した後、必要に応じて、書き込んだ情報の読取が可能な反射率、例えば、20%以上、望ましくは、30%以上になるように真空蒸着法、化学蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などにより金、銀、銅、白金、アルミニウム、コバルト、錫、ニッケル、鉄、クロムなどの金属か、あるいは、汎用の有機系反射層用材による記録層へ密着する反射層を形成したり、傷、埃、汚れなどから記録層を保護する目的で、難燃剤、安定剤、帯電防止剤などを含有せしめた紫外線硬化樹脂や熱硬化樹脂などを塗布し、光照射す

るか加熱して硬化させることによって反射層へ密着する保護層を形成する。その後、必要に応じて、上述のようにして記録層、反射層及び保護層を形成した一对の基板を、例えば、接着剤、粘着シートなどにより保護層同士を対向させて貼合せるか、あるいは、保護層に対して基板におけると同様の材料、形状の保護板を貼り付ける。

この発明のモノメチンシアニン色素と組合せて用いる他の有機色素化合物としては、それが可視光へ感度を有し、この発明のモノメチンシアニン色素と併用することによって光記録媒体における記録層の光反射率や光透過率を調節し得るものであるかぎり、特に制限がない。斯かる有機色素化合物としては、置換基を1又は複数有することあるモノメチン鎖又はジメチン鎖、トリメチン鎖、テトラメチン鎖、ペンタメチン鎖、ヘキサメチン鎖、ヘプタメチン鎖などのポリメチン鎖の両端に置換基を1又は複数有することある、互いに同じか異なるイミダゾリン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、 $\alpha$ -ナフトイミダゾール環、 $\beta$ -ナフトイミダゾール環、インドール環、イソインドール環、インドレニン環、イソインドレニン環、ベンゾインドレニン環、ピリジノインドレニン環、オキサゾリン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ピリジノオキサゾール環、 $\alpha$ -ナフトオキサゾール環、 $\beta$ -ナフトオキサゾール環、セレナゾリン環、セレナゾール環、ベンゾセレナゾール環、 $\alpha$ -ナフトセレナゾール環、 $\beta$ -ナフトセレナゾール環、チアゾリン環、チアゾール環、イソチアゾール環、ベンゾチアゾール環、 $\alpha$ -ナフトチアゾール環、 $\beta$ -ナフトチアゾール環、テルラゾリン環、テルラゾール環、ベンゾテルラゾール環、 $\alpha$ -ナフトテルラゾール環、 $\beta$ -ナフトテルラゾール環、さらには、アクリジン環、アントラセン環、イソキノリン環、イソピロール環、イミダノキサリン環、インダンジオン環、インダゾール環、インダリン環、オキサジアゾール

環、カルバゾール環、キサンテン環、キナゾリン環、キノキサリン環、  
キノリン環、クロマン環、シクロヘキサンジオン環、シクロペタンジ  
オン環、シンノリン環、チオジアゾール環、チオオキサゾリドン環、チ  
オフェン環、チオナフテン環、チオバルビツール酸環、チオヒダントイ  
ン環、テトラゾール環、トリアジン環、ナフタレン環、ナフチリジン環、  
5 ピペラジン環、ピラジン環、ピラゾール環、ピラソリン環、ピラゾリジ  
ン環、ピラソロン環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ビリミジ  
ン環、ピリリウム環、ピロリジン環、ピロリン環、ピロール環、フェナ  
ジン環、フェナントリジン環、フェナントレン環、フェナントロリン環、  
10 フタラジン環、プテリジン環、フラザン環、フラン環、プリン環、ベン  
ゼン環、ベンゾオキサジン環、ベンゾピラン環、モルホリン環、ロダニ  
ン環などの環状核が結合してなるシアニン色素、メロシアニン色素、オ  
キソノール色素、アズレニウム色素、スクアリリウム色素、スチリル色  
素、ピリリウム色素、チオピリリウム色素、フェナントレン色素などの  
15 ポリメチン系色素に加えて、アクリジン系、アザアヌレン系、アゾ系、  
アゾ金属錯体系、アントラキノ系、インジゴ系、インダンスレン系、  
オキサジン系、キサンテン系、ジオキサジン系、チアジン系、チオイン  
ジゴ系、テトラピラポルフィラジン系、トリフェニルメタン系、トリフ  
ェノチアジン系、ナフトキノ系、ピロメテン系、フタロシアニン系、  
20 ベンゾキノ系、ベンゾピラン系、ベンゾフラノン系、ポルフィリン系、  
ローダミン系の色素が挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて  
用いられる。なお、この発明によるモノメチンシアニン色素と組合せて  
用いる有機色素化合物としては、薄膜状態において可視領域、とりわけ、  
波長400乃至850nmに吸収極大を有するものが望ましく、例えば、  
25 同じ特許出願人による特願平11-343211号明細書（名称「スチ  
リル色素」）や特願平11-355176号明細書（名称「光吸収材とそ

の用途」)に開示された有機色素化合物は特に好適である。

耐光性改善剤としては、例えば、ニトロソジフェニルアミン、ニトロソアニリン、ニトロソフェノール、ニトロソナフトールなどのニトロソ化合物や、テトラシアノキノジメタン化合物、ジインモニウム塩、ビス

5 [2-クロロ-3-メトキシ-4-(2-メトキシエトキシ)ジチオベンジル]ニッケル(商品名『NKX-1199』、株式会社林原生物化学研究所製造)などのジチオラート系金属錯体やホルマザン金属錯体などの金属錯体が用いられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。望ましい耐光性改善剤はジチオラート系金属錯体やホルマザン金属錯体を含んでなるものであり、特に望ましいのは同じ特許出願人による特願平11-163036号明細書(発明の名称「ホルマザン金属錯体」)に開示されたホルマザン骨格における5位の位置にピリジン環を有し、かつ、3位の位置へピリジン環若しくはフラン環が結合してなるホルマザン誘導体又はその互変異性体の1又は複数を配位子とする、例えば

10 ば、ニッケル、亜鉛、コバルト、鉄、銅、パラジウムなどとの金属錯体を含んでなるものである。斯かる耐光性改善剤と併用するときには、この発明の光吸収剤の有機溶剤における溶解性を低下させたり、望ましい光特性を実質的に損なうことなく、読取光や自然光などの環境光への露光によるモノメチンシアニン色素の劣化、退色、変色、変性などの望ましくない変化を効果的に抑制することができる。配合比としては、通常、モノメチンシアニン色素1モルに対して、耐光性改善剤を0.01乃至5モル、望ましくは、0.1乃至1モルの範囲で加減しながら含有せしめる。なお、耐光性改善剤は、必ずしも、この発明のモノメチンシアニン色素から独立した別個の化合物である必要はなく、この発明のモノメチンシアニン色素を、必要に応じて、適宜のスペーサーと、例えば、チ

20 タン、ジルコン、アルミニウムなどのアルコキシド若しくはシアレート

25

か、あるいは、カルボニル化合物又はヒドロキシ化合物を配位子とするこれらの金属元素の錯体を架橋剤として用いることによって、特開平 1-19355 号公報、特開平 5-139043 号公報、特開平 9-323478 号公報、特開平 10-6651 号公報などに開示された耐光性改善能を有する汎用のアゾ系、ビスフェニルジチオール系、チオカテコールキレート系、チオビスフェノレートキレート系、ビスジオール- $\alpha$ -ジケトン系の有機金属錯体アニオンなどとの塩、錯体又は複合体に形成してもよい。

この発明のモノメチンシアニン色素は諸種の有機溶剤において実用上支障のない溶解性を発揮するので、この発明の光吸収剤を基板へ塗布するための有機溶剤にも特に制限がない。したがって、この発明による光記録媒体の作製にあつては、例えば、光記録媒体の作製に頻用される TFP か、あるいは、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、イソプロピルシクロヘキサン、tert-ブチルシクロヘキサン、オクタン、シクロオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジブロモエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、 $\alpha$ -ジクロロベンゼンなどのハロゲン化物、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、イソペンタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール（メチルセロソルブ）、2-エトキシエタノール（エチルセロソルブ）、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジアセトンアルコールなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチル

エーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、アニソール、1, 2-ジメトキシエタン、シクロヘキシル-1 8-クラウン-6、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのエーテル類、フルフラール、アセトン、1, 3-ジアセチルアセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、燐酸トリメチルなどのエステル類、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチル燐酸トリアミドなどのアミド類、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、エチレンジアミン、ピリジン、ピペリジン、モルホリン、N-メチルピロリドンなどのアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫化合物をはじめとするTFP以外の汎用の有機溶剤から選択し、必要に応じて、これらを適宜組合せて用いる。

とりわけ、この発明のモノメチンシアニン色素は、例えば、TFPやメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジアセトンアルコールなどの蒸発し易い有機溶剤における溶解度が大きいので、斯かる溶剤にこの発明の光吸収剤を溶解し基板へ塗布しても、乾燥後、色素の結晶が出現したり、記録層の膜厚や表面が不均一になることがない。また、この発明のモノメチンシアニン色素の多くは、非ハロゲン溶剤である、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類、ジアセトンアルコールなどのアルコール類、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類において良好な溶解性を発揮するので、この発明による光吸収剤を斯かる非ハロゲン溶剤に溶解して基板へ塗布するときには、溶剤によって基板を傷めたり、環境を汚染し難い実益がある。

基板についても特に制限はなく、通常、圧出成形法、射出成形法、圧出射出成形法、フォトリソ法（２Ｐ法）、熱硬化一体成形法、光硬化一体成形法などにより適宜の材料を最終用途に応じて、例えば、直径 12 c m、厚さ 0. 1 乃至 1. 2 m m のディスク状に形成し、これを単板  
5 で用いるか、あるいは、粘着シートや接着剤などにより適宜貼合せて用いる。基板の材料としては、実質的に透明で、波長 3 5 0 乃至 8 0 0 n m の範囲で 8 0 % 以上、望ましくは、9 0 % 以上の光透過率を有するものであるれば、原理上、材質は問わない。個々の材料としては、例えば、ガラス、セラミックのほかに、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリ  
10 レート、ポリカーボネート、ポリスチレン（スチレン共重合体）、ポリメチルペンテン、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート・ポリスチレンーアロイ、ポリエステルカーボネート、ポリフタレートカーボネート、ポリカーボネートアクリレート、非晶性  
15 ポリオレフィン、メタクリレート共重合体、ジアリルカーボネートジエチレングリコール、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの合成樹脂が用いられ、通常、ポリカーボネート系やアクリル系のものが頻用される。プラスチック製基板の場合、同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部は、通常、成形の際にトラック内周へ転写される。そ  
20 の凹部は、形状については特に制限はないものの、平均幅が 0. 3 乃至 0. 8  $\mu$  m の範囲になるように、また、深さが 5 0 乃至 1 5 0 n m の範囲になるようにするのが望ましい。

この発明による光吸収剤は、粘度を勘案しながら、前述のごとき有機溶剤における濃度 0. 5 乃至 5 %（w / w）の溶液にして、乾燥後の記録層の厚みが 1 0 乃至 1, 0 0 0 n m、望ましくは、5 0 乃至 3 0 0 n m になるように基板に均一に塗布される。溶液の塗布に先立って、必要  
25



に応じて、基板の保護や接着性の改善などを目的に基板へ下引層を設けてもよく、下引層の材料としては、例えば、イオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然樹脂、シリコン、液状ゴムなどの高分子物質が挙げられる。バインダーを用いる場合には、ニトロセルロース、  
5 酸セルロース、硫酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、パルミチン酸セルロース、酢酸・プロピオン酸セルロースなどのセルロースエステル類、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ブチルセルロースなどのセルロースエーテル類、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、  
10 ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどのビニル樹脂、スチレンーブタジエンコポリマー、スチレンーアクリロニトリルコポリマー、スチレンーブタジエンーアクリロニトリルコポリマー、塩化ビニルー酢酸ビニルコポリマー、無水マレイン酸共重合体などの共重合樹脂、ポリメチルメタクリレート、  
15 ポリメチルアクリレート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルなどのアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類をはじめとするポリマーが単独又は組合せて、重量比で、光吸収剤  
20 の0.01乃至10倍用いられる。

この発明による光記録媒体の使用方法について説明すると、この発明によるDVD-Rなどの高密度光記録媒体は、例えば、青色域又は青紫色域で発振するInN系、GaN系、InGaN系、InAlGaN系、InGaNAS系、BInN系、InGaN系、InP系、GaP系、  
25 GaAsP系、SiC系の半導体レーザー素子か、あるいは、赤色域で発振する、例えば、AlGaAs系の半導体レーザー素子へ第二高調波

発生機構を設けてなる分布帰還型レーザーなどによる波長450nm以下のレーザー光、とりわけ、波長350乃至450nmのレーザー光を用いて諸種の情報を高密度に書き込むことができる。読取には、書込におけると同様の波長か、あるいは、書込光よりやや短波長か長波長のレーザー光を用いる。書込、読取の際のレーザー出力について言えば、この発明の光吸収剤と組合せて用いる耐光性改善剤の種類と配合量、さらには、書込速度にもよるけれども、この発明による光記録媒体においては、情報を書き込むときのレーザー出力は、ビットが形成されるエネルギーの閾値を越えて比較的強めに、一方、書き込まれた情報を読み取る  
5 ときの出力は、その閾値を下回って比較的弱めに設定するのが望ましい。一般的には、5mWを上回る出力、通常、10乃至50mWの範囲で書き込み、読取は5mW以下の出力、通常、0.1乃至5mWの範囲で加減する。記録された情報は、光ピックアップにより、光記録媒体の記録面におけるビットとビットが形成されていない部分の反射光量又は透過  
10 光量の変化を検出することによって読み取る。

斯くして、この発明による光記録媒体においては、発振波長450nm以下のレーザー素子を用いることによって、現行のDVD-Rにおける0.74μmを下回るトラックピッチで、0.5μm/ビットを下回るビット長の極めて微小なビットを高密度に形成することができる。したがって、例えば、直径12cmの基板を用いる場合には、現行のDVD-Rでは容易に達成できない、片面当りの記録容量が4.7GBを優  
20 に越え、画像情報及び音声情報を高品位テレビジョン並の高画質で約2時間分記録できる極めて高密度の光記録媒体を実現できることとなる。

この発明による光記録媒体は、文字情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を極めて高密度に書き込めるので、文書、データ、  
25 コンピュータプログラムなどを記録・保管するための民生用及び業務

用記録媒体として極めて有用である。この発明による光記録媒体を用い得る個々の業種と情報の形態としては、例えば、建設・土木における建築・土木図面、地図、道路・河川台帳、アパチュアカード、建築物見取図、災害防止資料、配線図、配置図、新聞・雑誌情報、地域情報、工事報告書など、製造における設計図、成分表、処方、商品仕様書、商品価格表、パーツリスト、メンテナンス情報、事故・故障事例集、苦情処理事例集、製造工程表、技術資料、デッサン、ディテール、自社作品集、技術報告書、検査報告書など、販売における顧客情報、取引先情報、会社情報、契約書、新聞・雑誌情報、営業報告書、企業信用調査、在庫一覧など、金融における会社情報、株価記録、統計資料、新聞・雑誌情報、契約書、顧客リスト、各種申請・届出・免許・許認可書類、業務報告書など、不動産・運輸における物件情報、建築物見取図、地図、地域情報、新聞・雑誌情報、リース契約書、会社情報、在庫一覧、交通情報、取引先情報など、電力・ガスにおける配線・配管図、災害防止資料、作業基準表、調査資料、技術報告書など、医療におけるカルテ、病歴・症例ファイル、医療関係図など、塾・予備校におけるテキスト、問題集、教育用資料、統計資料など、大学・研究所における学術論文、学会記録、研究月報、研究データ、文献及び文献のインデックスなど、情報における調査データ、論文、特許公報、天気図、データ解析記録、顧客ファイルなど、法律における判例など、各種団体における会員名簿、過去帳、作品記録、対戦記録、大会記録など、観光における観光情報、交通情報、マスコミ・出版における自社出版物のインデックス、新聞・雑誌情報、人物ファイル、スポーツ記録、テロップファイル、放送台本など、官庁関係における地図、道路・河川台帳、指紋ファイル、住民票、各種申請・届出・免許・許認可書類、統計資料、公共資料などが挙げられる。とりわけ、1回のみ書き込みできるこの発明の光記録媒体は、記録情報が改

竄されたり消去されてはならない、例えば、カルテや公文書などの記録保存に加えて、美術館、図書館、博物館、放送局などの電子ライブラリーとして極めて有用である。

この発明による光記録媒体のやや特殊な用途としては、コンパクトディスク、デジタルビデオディスク、レーザーディスク、MD（光磁気ディスクを用いる情報記録システム）、CDV（コンパクトディスクを利用するレーザーディスク）、DAT（磁気テープを利用する情報記録システム）、CD-ROM（コンパクトディスクを利用する読取専用メモリ）、DVD-ROM（デジタルビデオディスクを利用する読取専用メモリ）、DVD-RAM（デジタルビデオディスクを利用する書込可能な読取メモリ）、デジタル写真、映画、ビデオソフト、オーディオソフト、コンピューターグラフィック、出版物、放送番組、コマーシャルメッセージ、コンピュータープログラム、ゲームソフトなどの編集、校正、さらには、大型コンピューター、カーナビゲーション用の外部プログラム記録手段としての用途が挙げられる。

以上においては、この発明による光吸収剤の光記録媒体の分野における用途として、書込光として波長450nm以下のレーザー光を用いる有機系光記録媒体への適用例を中心に説明してきた。しかしながら、光記録媒体の分野において、この発明の光吸収剤の用途は斯かる高密度光記録媒体だけではなく、CD-RやDVD-Rなどの現行の光記録媒体において、例えば、波長635乃至650nm又は775乃至795nmのレーザー光へ感度を有する他の有機色素化合物の1又は複数と組合せることによって、それらの光記録媒体における光吸収率や光反射率を調節したり補正するための材料としても有利に用いることができる。また、書込光として波長450nm以下のレーザー光を用いる有機系光記録媒体へ適用する場合であっても、当該モノメチンシアニン色素をして

基板上へ直接ピットを形成せしめるのではなく、より長波長の、例えば、波長 635 乃至 650 nm 又は 775 乃至 795 nm のレーザー光へ感度を有する他の有機色素化合物の 1 又は複数と組合せることによって、波長 450 nm 以下のレーザー光による励起エネルギーを当該モノメチンシアニン色素を介してこれらの有機色素化合物へ移動させ、もって、  
5 後者の化合物を分解し、間接的にピットを形成してもよい。さらに言えば、この発明でいう光記録媒体とは、特定のモノメチンシアニン色素が短波長の可視領域に吸収極大を有し、斯かる領域の光を実質的に吸収するという性質を利用する記録媒体全般を意味するものであって、有機系のもの以外に、例えば、有機色素化合物の光吸収に伴う発熱による発色剤と顕色剤との化学反応を利用する感熱発色方式や、基板の表面に設けられた周期的な凹凸パターンが斯かる発熱によって平坦化される現象を利用する、いわゆる、「蛾の目方式」のものであってもよい。

さらに、この発明のモノメチンシアニン色素は紫外領域から短波長の可視領域に吸収極大を有し、斯かる領域の光を実質的に吸収することから、斯かるモノメチンシアニン色素を含んでなるこの発明の光吸収剤は、光記録媒体における用途に加えて、例えば、重合性化合物を可視光へ露光させることによって重合させるための材料、太陽電池を増感させるための材料、リソグラフィーにおける光吸収材料、青色域又は青紫色領域で発振する色素レーザーにおけるレーザー作用物質、さらには、諸種の衣料を染色するための光吸収剤としても極めて有用である。また、この発明の光吸収剤を、必要に応じて、紫外領域、可視領域及び／又は赤外領域の光を吸収する他の光吸収剤の 1 又は複数とともに、衣料一般や、衣料以外の、例えば、ドレープ、レース、ケースメント、プリント、ベ  
20 ネシャンブラインド、ロールスクリーン、シャッター、のれん、毛布、  
25 布団、布団側地、布団カバー、布団綿、シーツ、座布団、枕、枕カバー、

クッション、マット、カーペット、寝袋、テント、自動車の内装材、ウインドガラス、窓ガラスなどの建寝装用品、紙おむつ、おむつカバー、眼鏡、モノクル、ローネットなどの保健用品、靴の中敷、靴の内張地、鞆地、風呂敷、傘地、パラソル、ぬいぐるみ及び照明装置や、例えば、  
5 ブラウン管ディスプレイ、液晶ディスプレイ、電界発光ディスプレイ、プラズマディスプレイなどを用いるテレビジョン受像機やパーソナルコンピュータなどの情報表示装置用のフィルター類、パネル類及びスクリーン類、サングラス、サンルーフ、サンバイザー、PETボトル、貯蔵庫、ビニールハウス、寒冷紗、光ファイバー、プリペイドカード、電  
10 子レンジ、オープンなどの覗き窓、さらには、これらの物品を包装、充填又は収納するための包装用材、充填用材、容器などに用いるときには、生物や物品における自然光や人工光などの環境光による障害や不都合を防止したり低減することができるだけでなく、物品の色彩、色調、風合などを整えたり、物品から反射したり透過する光を所望の色バランス  
15 に整えることができる実益がある。

以下、この発明の実施の形態につき、実施例に基づいて説明する。

#### 実施例 1：モノメチンシアニン色素

反応容器に 3-エチル-2-メチルチアゾリウム＝アイオダイド 5 g、  
20 3-メチル-2-メチルチオベンゾオキサゾリウム＝メチルサルフェート 6 g、トリエチルアミン 2.5 ml 及びアセトニトリル 25 ml をとり、2 時間加熱還流した後、アセトニトリルを留去し、残渣をエチルエーテル及びアセトンで洗浄した。生成した粗結晶を採取し、エタノールで再結晶したところ、化学式 4 で表されるモノメチンシアニン色素の黄  
25 色結晶が 1.3 g 得られた。常法により測定したところ、この結晶の融点は 199 乃至 200℃であった。

光特性に優れた本例のモノメチンシアニン色素は、光吸収剤として、光記録媒体をはじめとする多種多様な用途へ供することができる。

#### 実施例 2：モノメチンシアニン色素

- 5 反応容器に 2, 3, 4-トリメチルオキサゾリウム＝アイオダイド 3 g、3-エチル-4-メチル-2-メチルチオチアゾリウム＝アイオダイド 2.4 g、トリエチルアミン 2 ml 及びアセトニトリル 20 ml をとり、2 時間加熱還流した後、反応混合物を実施例 1 におけると同様に処理したところ、化学式 17 で表されるモノメチンシアニン色素の黄色
- 10 結晶が 0.8 g 得られた。常法により測定したところ、この結晶の融点は 308℃であった。

光特性に優れた本例のモノメチンシアニン色素は、光吸収剤として、光記録媒体をはじめとする多種多様な用途へ供することができる。

#### 15 実施例 3：モノメチンシアニン色素

- 反応容器に 3-メチル-2-メチルチオベンゾオキサゾリウム＝メチルサルフェート 2.8 g、1, 2, 3, 3-テトラメチルインドレニウム＝アイオダイド 3 g、ピリジン 24 ml 及び酢酸 1.2 ml をとり、3 時間加熱還流した。反応混合物から溶剤を留去し、メタノール 20 ml
- 20 l を加えた後、沃化カリウム 1.6 g の水溶液 4.8 ml を加えて対イオン交換した。その後、生成した粗結晶を採取し、メタノールで再結晶したところ、化学式 36 で表されるモノメチンシアニン色素の黄色結晶が 1.2 g 得られた。常法により測定したところ、この結晶の融点は 267 乃至 269℃であった。

- 25 光特性に優れた本例のモノメチンシアニン色素は、光吸収剤として、光記録媒体をはじめとする多種多様な用途へ供することができる。

#### 実施例 4 : モノメチンシアニン色素

反応容器に 3-エチル-2-メチル-5-フェニルベンゾオキサゾリウム=アイオダイド 3.7 g、3-エチル-2-メチルチオベンゾオキサゾリウム=アイオダイド 2.9 g、トリエチルアミン 2.2 ml 及びアセトニトリル 20 ml をとり、2 時間加熱還流した後、反応混合物を  
5 実施例 1 におけると同様にして処理したところ、化学式 6 で表されるモノメチンシアニン色素の黄色結晶が 2.5 g 得られた。常法により測定したところ、この結晶の融点は 280℃であった。

10 なお、この発明で用いるモノメチンシアニン色素は、構造によって仕込条件や収率に若干の違いはあるものの、化学式 1 乃至化学式 48 で表されるものを含めて、いずれも、活性メチル基を有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩と、適宜の脱離基を有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩とを反応させる工程を経由する実施例 1 乃至  
15 実施例 4 の方法によるか、あるいは、それらの方法に準じて所望量を調製することができる。

#### 実施例 5 : モノメチンシアニン色素の光特性

##### <実施例 5-1 : モノメチンシアニン色素の光吸収特性>

20 表 1 に示すモノメチンシアニン色素につき、常法にしたがって、メタノールに溶解したときの可視吸収スペクトルと、ガラス板上へ製膜したときの可視吸収スペクトルをそれぞれ測定した。結果を表 1 に纏めるとともに、化学式 17 で表されるモノメチンシアニン色素につき、溶液状態及び薄膜状態における可視吸収スペクトルをそれぞれ第 1 図に示す。



表 1 :

モノメチン シアニン色素	吸収極大波長 (nm)	
	溶液状態	薄膜状態
化学式 4	350	351
化学式 6	380	371
化学式14	387	380
化学式16	383	374
化学式17	379	375
化学式36	396	440
化学式38	341	342

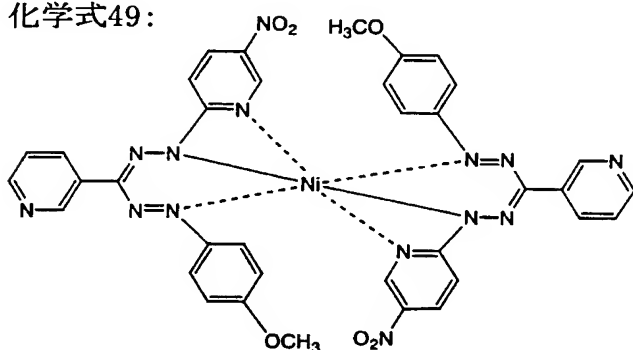
表 1 及び第 1 図の結果に見られるとおり、試験へ供したモノメチンシアニン色素は、溶液状態においても薄膜状態においても短波長の可視領域、詳細には、波長 450 nm 以下に吸収極大を有していた。また、試験へ供したモノメチンシアニン色素の多くは、溶液状態においても薄膜状態においても波長約 350 乃至 400 nm に吸収極大を有し、薄膜状態における長波長側の吸収端は 450 nm 付近まで延展していた。このことは、斯かるモノメチンシアニン色素を含んでなるこの発明の光吸収剤が短波長の可視光へ感度を有し、また、その多くが吸収極大の長波長側で波長 450 nm 以下のレーザー光を実質的に吸収することを裏付けている。

#### <実施例 5-2: モノメチンシアニン色素の耐光性改善>

表 2 に示すいずれかのモノメチンシアニン色素 15 mg を T F P 3 m l へ加え、さらに、耐光性改善剤として、同じ特許出願人による特願平 11-163036 号明細書（発明の名称「ホルマザン金属錯体」）に開

示された発明による化学式 49 で表されるホルマザンニッケル錯体 2 m  
g を加え、室温下にて超音波を 5 分間印加して溶解させた。その後、常  
法にしたがって、研磨したガラス基板（5 c m × 5 c m）の片面へ溶液  
を一定量滴下し、基板を 1, 0 0 0 r p m で 1 分間回転させることによ  
5 って基板上へ均一に塗布した後、温風及び冷風をこの順序で送風して乾  
燥させることによってガラス基板上へ薄膜を形成させた。

化学式49:



次いで、モノメチンシアニン色素を塗布した基板につき、個々のモノ  
メチンシアニン色素の吸収極大波長における透過率（ $T_0$ ）を測定した後、  
10 ガラス基板を 5 0 0 W キセノンランプから 7 c m 隔てた位置に固定し、  
基板へ冷風を送風しながら、キセノンランプへ 2 5 分間露光した。その  
後、直ちに、吸収極大波長における透過率（ $T$ ）を再度測定し、これら  
の透過率  $T$  及び  $T_0$  をモノメチンシアニン色素ごとに数式 1 へ代入して  
色素残存率（%）を計算した。併行して、耐光性改善剤を省略する系を  
15 モノメチンシアニン色素ごとに設け、これらを上記と同様に処置して対  
照とした。結果を表 2 に示す。

数式 1 :

$$\text{色素残存率(\%)} = \frac{100 - T}{100 - T_0} \times 100$$

表 2 :

モノメチン シアニン色素	色素残存率(%)	
	耐光性改善剤有	耐光性改善剤無
化学式 4	100.0	88.6
化学式 5	100.0	96.6
化学式 6	100.0	98.7
化学式17	100.0	80.6
化学式36	93.2	26.0

表 2 の結果にみられるとおり、耐光性改善剤を省略した系においては、  
 僅か 25 分間の露光によって最大 74 % のモノメチンシアニン色素が変  
 5 化し、当初の光吸収能を発揮し得なくなっていたのに対して、化学式 4  
 9 で表されるホルマザン金属錯体を共存せしめた系においては、いずれ  
 も、当初の 93 % を上回るモノメチンシアニン色素が露光後も変化する  
 ことなく残存していた。これらの結果は、自然光、人工光などによる環  
 境光への露光によるモノメチンシアニン色素の望ましくない変化を抑制  
 10 するのに、ホルマザン金属錯体などの耐光性改善剤が極めて有効である  
 ことを物語っている。

#### 実施例 6 : 光記録媒体

TFP に光吸収剤として化学式 6、化学式 14、化学式 16 又は化学  
 15 式 17 のいずれかで表されるモノメチンシアニン色素を濃度 3.0 % (w  
 /w) になるように加え、さらに、耐光性改善剤として、化学式 49 で  
 表されるホルマザン金属錯体を濃度 0.35 % (w/w) になるように  
 添加し、暫時加熱した後、超音波を印加して溶解した。定法にしたがっ

て、この溶液を膜濾過した後、トラック内周へ同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部を射出成形により転写しておいたアクリル製のディスク状基板（直径12cm）の片面へ回転塗布し、乾燥して厚さ200nmの記録層を形成した。その後、基板へ銀を100nmの厚さになるようにスパッタリングして記録層へ密着する反射層を形成し、さらに、その反射層に公知の紫外線硬化樹脂（商品名『ダイキュアクリアSD1700』、大日本インキ化学工業株式会社製造）を均一に回転塗布した後、光照射して反射層へ密着する保護層を形成して4種類の光記録媒体を作製した。

10 本例の光記録媒体は、いずれも、発振波長450nm以下のレーザー素子を用いることによって大量の文書情報、画像情報及び音声情報を高密度に書き込むことができる。

#### 産業上の利用可能性

15 以上説明したとおり、この発明は新規なモノメチンシアニン色素の創製と、その産業上有用な特性の発見に基づくものである。この発明の光吸収剤は短波長の可視領域に吸収極大を有し、斯かる領域の光を実質的に吸収することから、斯かる性質を具備する有機化合物を必要とする、例えば、光記録媒体、光化学的重合、色素レーザー、太陽電池、リソグラフィ及び染色をはじめとする諸分野において多種多様の用途を有する。とりわけ、薄膜状態において波長450nm以下の可視光を実質的に吸収するモノメチンシアニン色素は、光吸収剤として、DVD-Rなどの高密度光記録媒体の記録層を構成する材料として極めて有用である。

25 斯かる光吸収剤を含んでなり、書込光として波長450nm以下のレーザー光を用いるこの発明の光記録媒体は、光吸収剤としてポリメチン色素を用い、波長635nm又は650nmのレーザー光により書き込

む現行のDVD-Rと比較して、光記録媒体の限られた記録面により微小なビットをより小さなトラックピッチで高密度に形成することができる。したがって、この発明の光記録媒体を用いるときには、1枚の光記録媒体へ文字情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を著  
5 しく高密度且つ大量に記録できることとなり、その結果として、情報記録に要する1ビット当りの価格を大幅に下げたり、静止画はもとより、大記録容量を必要とする動画を長時間記録できる実益がある。

斯くも有用なるモノメチンシアニン色素は、活性メチル基を有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩と、適宜の脱離基を有する含  
10 窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩とを反応させる工程を経由するこの発明の方法により、所望量を容易に製造することができる。

## 請 求 の 範 囲

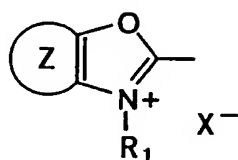
1. 一般式1で表されるモノメチンシアニン色素。

一般式1:

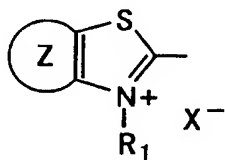


5 一般式1において、 $\phi_1$ 、 $\phi_2$ は、共鳴構造が一般式2乃至一般式8のいずれかで表される互いに同じか異なる複素環である。

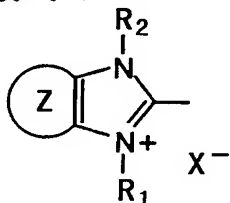
一般式2:



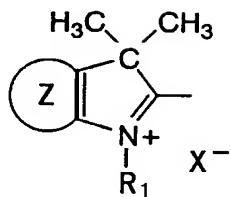
一般式3:



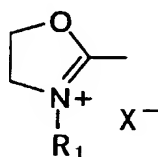
一般式4:



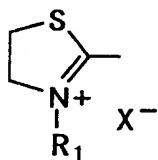
一般式5:



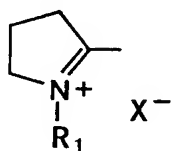
一般式6:



一般式7:



一般式8:



- 5 一般式2乃至一般式5を通じて、Zは一般式2乃至一般式5における含窒素複素五員環へ縮合する単環式又は多環式の芳香環若しくは複素環を表し、それらの芳香環及び複素環は置換基を有していてもよい。一般式2乃至一般式5において、Zが存在しない場合には、その位置へZにおけると同様の置換基が結合していてもよい。一般式2乃至一般式8を通じて、R<sub>1</sub>は脂肪族炭化水素基を、また、R<sub>2</sub>は水素原子か、あるいは、
- 10

R<sub>1</sub>と互いに同じか異なる脂肪族炭化水素基を表し、それらの脂肪族炭化水素基は置換基を有していてもよい。一般式2乃至一般式8におけるX<sup>-</sup>は適宜の陰イオンを表す。

2. 陰イオンが耐光性改善能を有する有機金属錯体アニオンである請求の範囲第1項に記載のモノメチンシアニン色素。

3. 波長450nm以下に吸収極大を有する請求の範囲第1項又は第2項に記載のモノメチンシアニン色素。

4. 薄膜状態において波長450nm以下の可視光を実質的に吸収する請求の範囲第1項、第2項又は第3項に記載のモノメチンシアニン色素。

5. 請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載のモノメチンシアニン色素を含んでなる光吸収剤。

6. 請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載のモノメチンシアニン色素とともに、可視光に感度を有する他の有機色素化合物を1又は複数含んでなる請求の範囲第5項に記載の光吸収剤。

7. 請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載のモノメチンシアニン色素とともに、適宜の耐光性改善剤を1又は複数含んでなる請求の範囲第5項又は第6項に記載の光吸収剤。

8. 薄膜状態において波長450nm以下の可視光へ感度を有する請求の範囲第5項、第6項又は第7項に記載の光吸収剤。

9. 請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載のモノメチンシアニン色素を含んでなる光記録媒体。

10. 記録層が、請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載のモノメチンシアニン色素とともに、可視光へ感度を有する他の有機色素化合物を1又は複数含んでなる請求の範囲第9項に記載の光記録媒体。

11. 記録層が、請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載のモノ

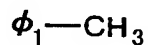


メチンシアニン色素とともに、適宜の耐光性改善剤を 1 又は複数含んでなる請求の範囲第 9 項又は第 10 項に記載の光記録媒体。

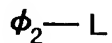
12. 書込光として波長 450 nm 以下のレーザー光を用いる請求の範囲第 9 項、第 10 項又は第 11 項に記載の光記録媒体。

- 5 13. 一般式 1 に対応する  $\phi_1$  を有する一般式 9 で表される化合物と、一般式 1 に対応する  $\phi_2$  を有する一般式 10 で表される化合物とを反応させるか、あるいは、一般式 1 に対応する  $\phi_1$  を有する一般式 11 で表される化合物と、一般式 1 に対応する  $\phi_2$  を有する一般式 12 で表される化合物とを反応させる工程を経由する請求の範囲第 1 項乃至第 4 項の  
10 いずれかに記載のモノメチンシアニン色素の製造方法。

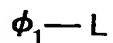
一般式9:



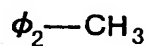
一般式10:



一般式11:



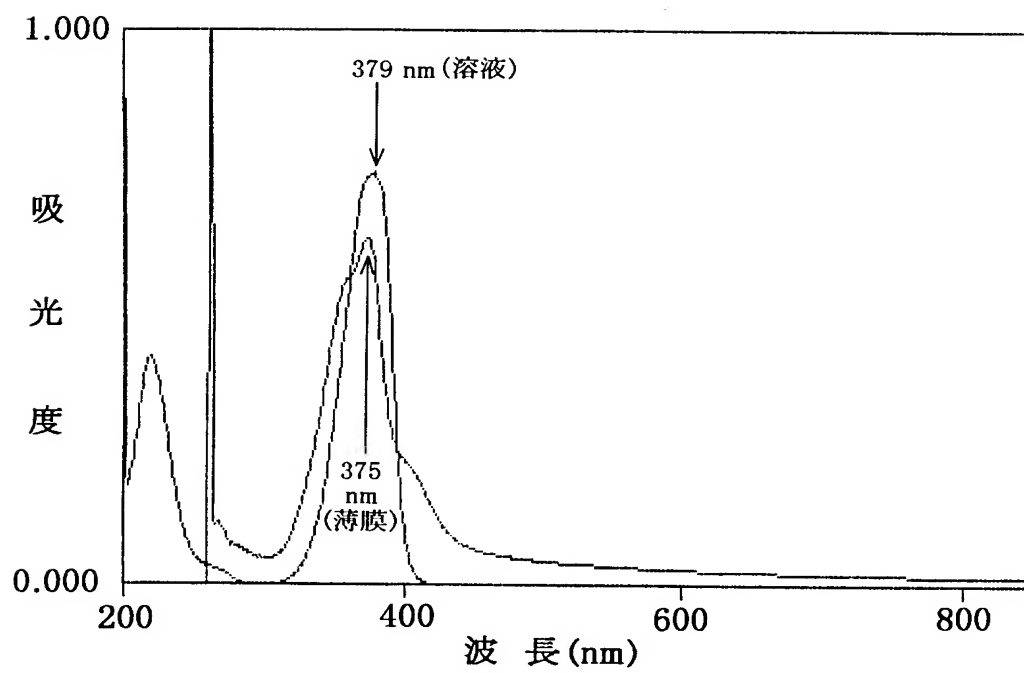
一般式12:



一般式 10 及び一般式 11 において、L は適宜の脱離基を表す。

1 / 1

第 1 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08297

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> C09B23/00, G11B7/24, B41M5/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> C09B23/00, G11B7/24, B41M5/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-40161, A (NIPPON COLUMBIA CO., LTD.), 15 February, 1994 (15.02.94) (Family: none)	1-13
X	JP, 4-284290, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 08 October, 1992 (08.10.92) & EP, 503428, B1	1-13
X	JP, 4-74690, A (Ricoh Company, Ltd.), 10 March, 1992 (10.03.92) (Family: none)	1-13
X	JP, 4-5082, A (Pioneer Electronic Corporation), 09 January, 1992 (09.01.92) (Family: none)	1-13
X	JP, 61-172141, A (Konishiroku Photo Ind. Co., Ltd.), 02 August, 1986 (02.08.86) (Family: none)	1-13
X	SUN, S. et al., "Optical and thermal properties of a cyanine dye medium for next-generation DVD-Rs", Imaging Sci. J., 1999, Vol.47 No.2, pp.113-117	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
06 April, 2001 (06.04.01)

Date of mailing of the international search report  
24 April, 2001 (24.04.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C09B23/00, G11B7/24, B41M5/26

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C09B23/00, G11B7/24, B41M5/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 6-40161, A (日本コロムビア株式会社) 15. 2月. 1994 (15. 02. 94) (ファミリーなし)	1-13
X	JP, 4-284290, A (松下電器産業株式会社) 8. 10月. 1992 (08. 10. 92) &EP, 503428, B1	1-13
X	JP, 4-74690, A (株式会社リコー) 10. 3月. 1992 (10. 03. 92) (ファミリーなし)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 04. 01

国際調査報告の発送日

24.04.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司

印

4 H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 4-5082, A (パイオニア株式会社) 9.1月.1992(09.01.92) (ファミリーなし)	1-13
X	JP, 61-172141, A (小西六写真工業株式会社) 2.8月.1986(02.08.86) (ファミリーなし)	1-13
X	SUN, S. et al., "Optical and thermal properties of a cyanine dye medium for next-generation DVD-Rs", Imaging Sci. J., 1999, Vol.47 No.2, p.113-117	1-13